

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001039704 A**

(43) Date of publication of application: **13.02.01**

(51) Int. Cl

**C01B 13/24
C01G 1/02
C01G 23/00
C01G 23/07
// B01J 35/02**

(21) Application number: **11169452**

(22) Date of filing: **16.06.99**

(30) Priority: **25.06.98 JP 10196526
27.05.99 JP 11148913**

(71) Applicant: **ISHIHARA SANGYO KAISHA
LTDHOSOKAWA MICRON CORP**

(72) Inventor: **OZAKI YUTAKA
OKA SHINJI
ICHIDA YUJI
ITO DAISUKE**

(54) PRODUCTION OF METAL OXIDE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a metal oxide small in particle size, uniform, and low in amorphous component by supplying a metal halide-containing gas to a reaction zone so as to obtain turbulent flow, allowing the gas to contact water generated by the combustion reaction of the fuel gas supplied separately and oxygen-containing gas to be subjected to hydrolyzing reaction by heating at a specified temperature.

SOLUTION: A soln. of the metal halide (titanium tetrachloride, silicon tetrachloride, or the like) is evaporated by heating to 160-400°C at an evaporator,

and the obtained gaseous metal halide is mixed with an inert gas (nitrogen, or the like) in a mixing ratio (wt. ratio) of (0.5:1)-(5:1) and the mixture is supplied to the reaction zone at a speed of 30-300 m/sec in turbulent flow state or turbulent flow transition state. On the other hand, the water generated by the combustion reaction of the fuel gas (methane, ethane, or the like) supplied separately and the oxygen-containing gas is brought into contact with the gaseous metal halide at the reaction zone and hydrolyzed by heating at 400-1500°C to produce the metal oxide (titanium oxide or the like).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-39704
(P2001-39704A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 1 B 13/24
C 0 1 G 1/02
23/00
23/07
// B 0 1 J 35/02

識別記号

F I
C 0 1 B 13/24
C 0 1 G 1/02
23/00
23/07
B 0 1 J 35/02

テマコト[®](参考)
4 G 0 4 2
4 G 0 4 7
C 4 G 0 6 9
J

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-169452
(22)出願日 平成11年6月16日(1999.6.16)
(31)優先権主張番号 特願平10-196526
(32)優先日 平成10年6月25日(1998.6.25)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平11-148913
(32)優先日 平成11年5月27日(1999.5.27)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000354
石原産業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(71)出願人 000113355
ホソカワミクロン株式会社
大阪府大阪市中央区瓦町2丁目5番14号
(72)発明者 尾崎 裕
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内
(72)発明者 岡 信治
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 金属酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】四塩化チタンの気相加熱加水分解により、酸化チタンを製造するにあたり、粒子径が小さく均一で、非結晶成分が少なく、特に光触媒活性の高い金属酸化物、耐熱性の高い触媒担体用金属酸化物、紫外線遮蔽能に優れた金属酸化物を工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】四塩化チタン含有ガスを乱流状態、または乱流過渡状態で反応域に供給する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態、または乱流過渡状態になるように反応域に供給し、別に供給される燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼反応により生成する水と接触させて400～1500℃の温度で加熱加水分解反応させることを特徴とする金属酸化物の製造方法。

【請求項2】金属ハロゲン化物含有ガスを30～300m／秒の速度で反応域に供給することを特徴とする請求項1記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項3】燃料ガスの燃焼による火炎を乱流炎、または乱流過渡状態炎に調整することを特徴とする請求項1記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項4】酸素含有ガスを8～11m／秒の速度で反応域に供給することを特徴とする請求項1記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項5】金属ハロゲン化物含有ガス、燃料ガスおよび酸素含有ガスの反応域への供給を同心円4重管バーナーを用いて行い、最も内側の1重管目のノズルより金属ハロゲン化物含有ガスを供給し、2重管目および最も外側の4重管目のノズルより酸素含有ガスを供給し、3重管目のノズルより燃料ガスを供給することを特徴とする請求項1記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項6】金属ハロゲン化物含有ガスが金属ハロゲン化物と不活性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1、2及び5記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項7】不活性ガスが窒素であることを特徴とする請求項6記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項8】請求項1記載の製造方法で得られた金属酸化物をフィルターを用いて分離することを特徴とする金属酸化物の製造方法。

【請求項9】フィルターがセラミックフィルターであることを特徴とする請求項8記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項10】金属ハロゲン化物が四塩化チタンであり、金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項11】金属ハロゲン化物が異なる2種以上の金属ハロゲン化物からなる混合物であり、金属酸化物がそれらの複合金属酸化物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項12】金属ハロゲン化物が四塩化ケイ素および/または塩化アルミニウム、並びに四塩化チタンの混合物であり、金属酸化物がケイ素および/またはアルミニウム、並びにチタンの複合金属酸化物であることを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【請求項13】複合金属酸化物中のチタンに対するケイ素および/またはアルミニウムの組成比が1～20/99～80(モル比)であることを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、金属ハロゲン化物を気相にて高速度で噴射し、加熱加水分解反応させることにより、粒子径が小さく均一で、非結晶性成分が少ない、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化スズなどの金属酸化物およびこれらの複合金属酸化物を工業的に有利に製造する方法に関する。さらに詳しくは、光触媒活性の高い金属酸化物、耐熱性能の高い触媒

10 担体用金属酸化物、紫外線遮蔽能に優れた金属酸化物の製造方法に関する。金属酸化物の中でも、特に酸化チタンの場合、平均粒子径が0.1μm以下である微粒子のものは、それより粒子径の大きい顔料用酸化チタンより紫外線吸収能が高く、透明性を有するので、従来より化粧料や塗料などの紫外線遮蔽剤として利用されてきたが、最近その優れた光触媒活性の利用が注目されている。尚、ここでいう酸化チタンとは、一酸化チタン、三酸化二チタン、二酸化チタン、過酸化チタンなどのチタニウムの酸化物のことであり、特に二酸化チタンの場合、結晶形はルチル形でも、アナターゼ形でもよい。

【0002】

【従来の技術】燃料の燃焼によって形成される火炎の中、またはその近辺で金属ハロゲン化物ガスを燃焼と同時に加水分解反応させて金属酸化物を製造する方法は、火炎加水分解法として従来より知られている。燃料が燃焼すれば水が形成し、この水が反応に利用される。このような燃料として、通常水素または炭化水素化合物等の水素含有の可燃性の気体が用いられる。

【0003】特公昭36-3359号公報には、ハロゲン化合物、燃焼ガスおよび酸素含有ガスとを、予め均一に混合した後、該混合ガスを反応室下部のバーナーのノズルから反応域に供給し、燃焼、反応させる方法が開示されている。この方法では、ハロゲン化合物が燃焼ガスで希釈されて、生成した酸化物粒子同士の衝突が抑制され、粒子の成長、凝集の発生が妨げられるので、微細な粒子が得られ易い。また、反応域にはバーナーのノズルからハロゲン化合物と燃焼ガスが均一に混合された状態で供給されるため、燃焼ガスの燃焼で形成される火炎が比較的大きくなても、反応する場所に依らず均一な粒子径の粒子が得られ易い。しかし、この方法では粒子同士の衝突を抑制するよう、火炎が乱流や渦流にならないように操作する必要がある。また、バーナーノズルからの混合ガスの供給が速すぎると火炎の吹き消えが生じ、遅すぎると逆火が生じるため、供給速度の調整が困難である。さらにハロゲン化合物は燃焼阻止剤として作用するので、燃焼ガスを大量に必要とする等問題が多い。

40 【0004】特公昭31-6307号公報には、金属の塩化物と酸素含有ガスとの混合ガスを、可燃性ガスの燃焼によって生成する火炎と接触反応させて、金属塩化物

40 子の粒子が得られ易い。しかし、この方法では粒子同士の衝突を抑制するよう、火炎が乱流や渦流にならないように操作する必要がある。また、バーナーノズルからの混合ガスの供給が速すぎると火炎の吹き消えが生じ、遅すぎると逆火が生じるため、供給速度の調整が困難である。さらにハロゲン化合物は燃焼阻止剤として作用するので、燃焼ガスを大量に必要とする等問題が多い。

50 【0004】特公昭31-6307号公報には、金属の塩化物と酸素含有ガスとの混合ガスを、可燃性ガスの燃焼によって生成する火炎と接触反応させて、金属塩化物

が燃焼阻止剤となる問題を解決する方法が開示されている。しかし、この方法では均一な粒子を得るために、混合ガスを厚さ1cm程度の薄い層で供給する必要があり、また装置を大型化する場合、多数の小さい火炎を用いる必要がある。

【0005】また、いずれの技術も火炎が反応域中にあるか、または火炎と反応域がひじょうに接近しているため、生成する金属酸化物粒子の特性が、火炎の燃焼状態に左右されやすい。これら従来技術では、均一な金属酸化物を得るには、生成した粒子の衝突を抑制し焼結を防ぐため、燃焼による火炎を層流炎に調整することが必要となる。しかし、火炎加水分解においては、層流炎での燃焼は必ずしも工業的に有利ではなく、むしろ問題が多い。例えば、層流炎を用いるとバーナーノズル口のまわりに金属酸化物が付着、結晶化し易く、何らかの付着防止対策が必要となる。また、装置を大型化した場合、燃焼ガスに炭化水素化合物を使用すると、炭化水素の不完全燃焼物が発生し、生成した金属酸化物粒子が黒色、または灰色に着色するという問題が生じる。燃料ガスとして水素を使用すればこのような問題は生じないが、炭化水素より取り扱い面でも、コスト面でも不利である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、粒子径が小さく均一で、非結晶成分が少なく、特に光触媒活性の高い金属酸化物、耐熱性能の高い触媒担体用金属酸化物、紫外線遮蔽能に優れた金属酸化物を工業的に有利に製造することができる方法を提供するためになされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、反応域内に一定の水分と高温を確保できれば、特に火炎を層流炎とする必要はなく、むしろ乱流炎、もしくは乱流過渡状態炎にし、さらに金属ハロゲン化物含有ガスの反応域への供給速度を高速にすることにより、該金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態、または乱流過渡状態とすることで、燃焼により生成する水との接触が一層良好となり、その結果、生成する金属酸化物の反応域での滞留時間を短くし、微粒子の金属酸化物が工業的に有利に得られるとの知見に基づいて本発明を完成した。すなわち、金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態、または乱流過渡状態となるように反応域に供給し、別に供給される燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼反応により生成する水と接触させて400～1500℃の温度で加熱加水分解させることを特徴とする金属酸化物の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、金属ハロゲン化物含有ガスをまず乱流状態、または乱流過渡状態となるように反応域に供給する。乱流状態とは金属ハロゲン化物含有ガスの供給口でのレイノルズ数が約3000以上になる

状態であり、乱流過渡状態とはこのレイノルズ数が約2300～3000となる状態である。また、反応域とは金属ハロゲン化物の加水分解反応が開始し、金属酸化物粒子の生成が終了するまでの領域であり、本発明における反応域は実質的に燃焼域内にあると考えられる。金属ハロゲン化物含有ガスは、例えは反応域下部にバーナーノズルを設け、該ノズルより供給することができる。金属ハロゲン化物含有ガスは、例えは金属ハロゲン化物溶液を蒸発器で160～400℃の温度に加熱し、蒸発させることにより得ることができる。複数の金属ハロゲン化物を用いて複合金属酸化物を得る場合には、金属ハロゲン化物含有混合ガスは、1) 複数の金属ハロゲン化物を予め混合した溶液を蒸発器で加熱し、蒸発させたり、2) 各々の金属ハロゲン化物を別々の蒸発器で加熱し、蒸発させて各々の金属ハロゲン化物含有ガスとし、得られたガスを混合したりすることにより得ができる。本発明においては、金属ハロゲン化物含有ガスとして、上記金属ハロゲン化物溶液を蒸発させる際に、不活性ガスを供給して金属ハロゲン化物ガスと不活性ガスの混合ガスとし、該混合ガスを反応域に供給するのが望ましい。不活性ガスを供給することにより、金属ハロゲン化物ガスが希釈され、粒子同士の衝突が抑制されるので、微粒子が得られ易い。また、不活性ガスを金属ハロゲン化物を蒸発させる際に混合することにより、金属ハロゲン化物をより低い温度でガス化させることができる利点もある。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などを用いることができ、特に窒素ガスが望ましいものである。金属ハロゲン化物と不活性ガスの混合比は通常0.5：1～5：1（重量比）である。

【0009】本発明において用いられる金属ハロゲン化物としては、四塩化チタン、四塩化ケイ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、三塩化リン等が挙げられる。特に四塩化チタンを用いて得られる酸化チタンは非結晶成分が少なく、且つ光触媒活性に優れているため、好ましいものである。

【0010】さらに、生成する金属酸化物の物性を改質するために、本発明に用いられる金属ハロゲン化物含有ガスに、アルミニウム、ケイ素、鉄やアンチモンなどの、これとは金属種の異なる金属ハロゲン化物ガスを1種またはそれ以上適宜混合し、上記の方法により加熱加水分解することで、これらの異種の金属酸化物を金属酸化物に固溶させた複合金属酸化物としてもよい。特に金属ハロゲン化物として四塩化チタン含有ガスに、四塩化ケイ素ガスおよび/または塩化アルミニウムガスを混合したガスを用いると、得られるケイ素および/またはアルミニウム、並びにチタンの複合金属酸化物は、耐熱性能の高い触媒担体用金属酸化物として、また紫外線遮蔽能に優れた金属酸化物として好ましいものである。

【0011】複合金属酸化物中のケイ素および/または

アルミニウム、並びにチタンの組成は用途に応じて、適宜設定することができる。アルミニウムの量が増加するに従い紫外線遮蔽能が向上し、且つ可視域での透明性を向上させることができる。同時に、四塩化チタンの加熱加水分解時にアルミニウムを共存させると生成酸化チタンの結晶形をアナターゼからルチルへと促進する作用があり、光触媒活性を抑制させることができ、紫外線遮蔽能を利用した透明化粧品用途などに有用なものとなる。またケイ素の量が増加するに従い耐熱性能が向上し、触媒担体用途として適したものとなる。本発明においては複合金属酸化物中のケイ素および/またはアルミニウムとチタンとの組成比、すなわちケイ素とチタンとの組成比、アルミニウムとチタンとの組成比またはケイ素とアルミニウムとを加え合わせたものとチタンとの組成比で表して $1 \sim 20 / 99 \sim 80$ (モル比) のものが好ましい。特に紫外線遮蔽用途として本発明の複合金属酸化物を用いる場合には、複合金属酸化物中のアルミニウムとチタンとの組成比で表して $5 \sim 20 / 95 \sim 80$ (モル比) がより好ましい。さらに触媒担体用途として本発明の複合金属酸化物を用いる場合には、複合金属酸化物中のケイ素、アルミニウムとチタンとの組成比で表して $2 \sim 7 / 2 \sim 10 / 96 \sim 83$ (モル比) がより好ましい。

【0012】金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態、または乱流過渡状態となるように反応域に供給することにより、後述する燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼反応により、生成する水と、金属ハロゲン化物含有ガスとの接触が良好になる。特に、金属ハロゲン化物含有ガスを $30 \sim 300\text{m/s}$ で反応域に供給することにより、良好な乱流状態、または乱流過渡期状態が得られるため好ましい。

【0013】次いで、金属ハロゲン化物含有ガスを別に供給される燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼反応により生成する水と接触させて加熱加水分解させて、本発明の金属酸化物を得る。燃料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等の炭化水素化合物ガス、あるいは水素ガス等、燃焼により水を生成するものであれば、何れでも使用することができる。また、酸素含有ガスとしては、酸素、空気、もしくはその混合ガス、不活性ガスと酸素との混合ガス等を使用することができる。

【0014】本発明においては、燃料ガスの燃焼による火炎の状態は層流炎、乱流炎、乱流過渡状態炎のいずれでもよいが、特に、乱流炎または、乱流過渡状態炎が好ましい。乱流炎または、乱流過渡状態炎とすることにより、燃焼により生成する水と、前記金属ハロゲン化物含有ガスとの接触がより一層良好となり、加熱加水分解反応が速やかに進行し、微粒子の金属酸化物を得ることができる。乱流炎または、乱流過渡状態炎とは、酸素含有ガスを供給口でのレイノルズ数が約 $2500 \sim 3500$

になるように供給し、燃焼ガスと共に燃焼させた火炎のことであり、このような燃焼状態にするには、酸素含有ガスを $8 \sim 11\text{m/s}$ の速度で反応域に供給することが望ましい。供給速度が上記範囲より遅いと火炎長が長くなり、また不完全燃焼のカーボンが発生しやすくなり、速いと吹消えが生じる。

【0015】本発明において、金属ハロゲン化物含有ガス、燃料ガスおよび酸素含有ガスの反応域への供給は、火炎加水分解法において通常用いられている多重管バーナーを用いるのが望ましい。この種のバーナーでは一般的には、最も内側の1重管目のノズルより金属ハロゲン化物含有ガスを $1 \sim 20\text{m/s}$ の速度で、2重管目のノズルより支燃用と洗浄用を兼ねた酸素含有ガスを $1 \sim 10\text{m/s}$ の速度で、最も外側の3重管目のノズルより燃料ガスを $0.3 \sim 0.6\text{m/s}$ の速度で反応域に供給して、反応域内で層流炎を形成して燃焼、加水分解反応させている。しかしながら、本発明においては、1重管目のノズルより金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態または、乱流過渡状態となるように供給し、かつ3重管目のノズルの外側に4重管目のノズルを設置し、ここから燃料の支燃用の酸素含有ガスを反応域に供給する。2重管目および4重管目のノズルより供給される酸素含有ガスと、3重管目のノズルより供給される燃料ガスとを燃焼反応させて生成する水と、1重管目のノズルより供給される金属ハロゲン化物含有ガスとが接触し、加熱加水分解反応により金属酸化物が生成する。また、本発明で使用する4重管バーナーは各ノズルの断面が正円で、且つ各ノズルの中心線が同軸上にあれば、ガス流速が均一になるので好ましい。本発明ではこれを同心円4重管バーナーと呼ぶ。

【0016】2重管目のノズルより酸素含有ガスを供給することにより、バーナーノズル表面への、ヒゲ状の金属酸化物の付着、析出を防止することができる。この目的のためだけなら酸素含有ガスに替えて不活性ガスを用いてもよいが、助燃剤として作用する酸素含有ガスを用いるのが望ましい。また、この2重管目のノズルから供給するガスは、1重管目の金属ハロゲン化物含有ガスと3重管目の燃料ガスとのノズル近辺での混合を防止するというバリヤーとしての作用もある。

【0017】1重管目のノズルから金属ハロゲン化物含有ガスを乱流状態または、乱流過渡状態となるように反応域に供給することにより、燃料ガスの燃焼により生成する反応域内の水分と急速に混合、反応して均一な小粒子径の金属酸化物を得ることができる。供給速度は、乱流または、乱流過渡状態となる速度であれば特に制限はないが、 $30 \sim 300\text{m/s}$ の範囲が好ましい。供給速度が上記範囲より速いとノズル部分での圧損が大きくなり、装置の耐久性の点で好ましくなく、また遅いと層流状態となり、高温滞留時間が長くなり生成する粒子が大きくなるため好ましくない。1重管目のノズルからの反

応域への供給速度は1重管目のノズルの口径もしくは、ノズル先端の口径を変化させることにより制御する。

【0018】3重管目のノズルから供給する燃料ガスの反応域への供給速度は通常0.3~0.6m/秒とするのが望ましく、この範囲より遅いと燃料ガスがバーナーノズル出口付近で4重管目のノズルから供給される空気に同伴され、均一な反応が阻害されやすく、また速いと燃料の燃焼による火炎が吹き消され、燃焼が止りやすくなる。また、燃料ガスの燃焼による火炎の状態は、前述のように乱流炎、または乱流過渡状態炎とするのが望ましい。

【0019】4重管目のノズルから供給する燃料の支燃用の酸素含有ガスは、2重管目のノズルより供給される酸素含有ガスと共に、3重管目のノズルより供給される燃料ガスと燃焼反応して火炎を形成し、水を生成する。

【0020】さらに、本発明は、前記加熱加水分解反応で生成した金属酸化物を、フィルターを用いて分離することを特徴とする金属酸化物の製造方法である。フィルターとしては、バグフィルター、セラミックフィルター等を用いることができる。バグフィルターを用いる場合は、その耐熱温度が200℃程度であるので、500~900℃の高温になる反応後の金属酸化物を含有するガスを一旦冷却した後、バグフィルターで金属酸化物を分離する。セラミックフィルターを用いると、バグフィルターに比べて耐熱性が高いため、該ガスを一旦冷却することなく連続的に操業できるため好ましい。

【0021】本発明方法によって得られる金属酸化物は、金属ハロゲン化物含有ガスを高速で反応域に供給することにより、高温の反応域での滞留時間が短くなるので、焼結による凝集がきわめて少なく、従来技術より粒子径の小さい微細な粒子が得られる。例えば、本発明で得られた酸化チタンの場合、平均粒子径が0.1μm以下、特に0.04μm以下という微粒子で、さらに非結晶成分が少なく、アナターゼ形の結晶を有するものであって、光触媒活性の高いものである。

【0022】次に、本発明を図1に基づいて説明する。

【0023】金属ハロゲン化物A(a)をフィードポンプ(1)により、定量的に石英ガラス製蒸発器A(2)にフィードする。必要に応じ金属ハロゲン化物B(i)及び不活性ガス(b)を予め加熱してある蒸発器B

(6)を経由して蒸発器A(2)にフィードする。蒸発器Aを加熱し、ここで金属ハロゲン化物を蒸発させる。蒸発器Aには金属ハロゲン化物と並流で不活性ガス

(b)を供給し、金属ハロゲン化物含有ガスはこの不活性ガスと混合した状態で取り出される。本発明においてバーナーは同心円4重管型(3)で、1重管目のノズルより金属ハロゲン化物含有ガス(c)を、2重管目と4重管目のノズルよりそれぞれ酸素含有ガス(d)、

(f)を、3重管目のノズルより燃料ガス(e)を供給する。最も内側の1重管目のノズルの内径は20mmで

あり、先端部を2~4mmφに絞って金属ハロゲン化物含有ガスの供給速度を制御した。このノズルから金属ハロゲン化物含有ガスを30~300m/秒の高速で乱流状態、または乱流過渡状態となるように反応室内(4)に供給する。生成した金属酸化物粒子は、フィルター(5)を用いて分離、回収する。

【0024】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

10 【0025】実施例1

260℃に加熱した蒸発器に、四塩化チタンを950g/時、不活性ガスとして窒素を1200Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/窒素=1/10(容積比)の四塩化チタン含有ガスを製造した。

【0026】内径20mmφの1重管目のノズルの先端部を4mmφに絞り、このノズルから上記の四塩化チタン含有ガスを乱流状態になるように40m/秒の速度で反応室内に供給し、酸素含有ガスとして空気を2重管目のノズルより3000Nリットル/時、4重管目のノズルより12000Nリットル/時でそれぞれ供給し、3重管目のノズルより燃料としてプロパンを380Nリットル/時で供給して、反応室内に乱流炎を形成させて四塩化チタンを加熱加水分解反応させた後セラミックフィルターを用いて残存ガスを分離し、酸化チタン(試料A)を得た。尚、このときの反応域の温度は700~900℃であった。

【0027】実施例2

1重管目のノズルの先端を2mmφに絞り、160m/秒の速度で四塩化チタン含有ガスを乱流状態となるよう30反応室内に供給した以外、実施例1と同じ条件で酸化チタン(試料B)を得た。このときの反応域の温度は700~900℃であった。

【0028】比較例1

内径20mmφの1重管目のノズルをそのまま用い、1.6m/秒の速度で四塩化チタン含有ガスを層流状態となるように反応室に供給し、反応室内に層流炎を形成させて四塩化チタンを加熱加水分解反応させた以外、実施例1と同じ条件で酸化チタン(試料C)を得た。このときの反応域の温度は750~950℃であった。

40 【0029】評価1

試料A~Cの比表面積をフローソープモデル2300流動式比表面積自動測定装置(島津製作所(株)製)を用いて測定した。測定した比表面積から式(1)により、粒子径を算出した。

$$\text{式 (1)} \quad d = 6 / (\rho \times s)$$

d=粒子径(μm)

ρ=密度 3.8(g/cm³)

s=比表面積(m²/g)

また、非結晶成分を酸溶解し、分光光度計U-3200型(日立製作所(株)製)を用いて可溶性TiO₂とし

て測定した。以上の評価により表1に示す結果が得られた。

*【0030】

*【表1】

	試料	TiCl ₄ 供給速度 (m/秒)	比表面積 (m ² /g)	換算粒子径 (nm)	非結晶成分 (可溶性 TiO ₂ %)
実施例1	A	40	43	36.7	2.3
実施例2	B	160	49	32.2	3.7
比較例1	C	1.6	32	49.4	6.3

【0031】評価2

試料B、Cおよび市販超微粒子二酸化チタンP-25（デグサ社製）の光触媒活性をアセトアルデヒドの分解活性で評価した。アセトアルデヒド濃度はガスクロマトグラフィー GC-14A型（島津製作所（株）製）を用いて測定した。得られた結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

	試料	TiCl ₄ 供給速度 (m/秒)	光触媒活性* (hr ⁻¹)
実施例2	B	160	3.88
比較例1	C	1.6	1.07
P-25	—	—	1.01

*アセトアルデヒドの分解反応速度定数

【0033】実施例3（Ti/A1系）

300℃に加熱した蒸発器に、四塩化チタンを816g/時、塩化アルミニウムガスを25Nリットル/時、不活性ガスとして窒素を1200Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/塩化アルミニウム/窒素=4/1/49（容積比）の四塩化チタンと塩化アルミニウムを含有するガスを製造した。なお、塩化アルミニウムガスは、塩化アルミニウム700gを1.3リットルの石英ガラス製容器に入れ、容器に窒素ガスを流通させながらヒーターで容器出口温度が130℃となるように加熱し気化させることにより得た。

【0034】内径20mmφの1重管目のノズルの先端部を2mmφに絞り、このノズルから上記の四塩化チタンと塩化アルミニウムを含有するガスを乱流状態になるように160m/秒の速度で反応室内に供給し、酸素含有ガスとして空気を2重管目のノズルより3000Nリットル/時、4重管目のノズルより1200Nリットル/時でそれぞれ供給し、3重管目のノズルより燃料としてプロパンを380Nリットル/時で供給して、反応室内に乱流炎を形成させて四塩化チタン及び塩化アルミニウムを加熱加水分解反応させた後バグフィルターを用い

て残存ガスを分離し、チタンとアルミニウムの複合金属酸化物（試料D）を得た。尚、このときの反応域の温度は700~1000℃であった。試料Dの組成はTi/A1=81/19（モル比）で、比表面積は48m²/g、結晶形はルチル形が82%、アナターゼ形が18%であった。

【0035】実施例4（Ti/A1系）

実施例3において、四塩化チタンを901g/時、塩化アルミニウムガスを9Nリットル/時、不活性ガスとして窒素を1200Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/塩化アルミニウム/窒素=12/1/133（容積比）の四塩化チタンと塩化アルミニウムを含有するガスを製造したこと以外は実施例3と同様に処理して、チタンとアルミニウムの複合金属酸化物（試料E）を得た。尚、このときの反応域の温度は700~1000℃であった。試料Eの組成はTi/A1=93.1/6.9（モル比）で、比表面積は45.5m²/g、結晶形はルチル形が67%、アナターゼ形が33%であった。

【0036】評価3

実施例3、4で得られた試料D、E及び比較試料として市販超微粒子二酸化チタンP-25（デグサ社製）を各々下記の組成で塗液を作成し、トリアセテートフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、塗膜を作成した。

試料	0.03g
流動パラフィン	1.2g
ワセリン	0.81g
ステアリン酸	0.03g

得られた塗膜の波長300~550nmにおける透過率

を分光光度計（島津UV-240型、島津製作所製）にて測定した。結果を表3に示した。表3より、本発明のチタンとアルミニウムの複合金属酸化物はUVB波長領域（300nm）及びUVA波長領域（350nm）での紫外線遮蔽能が高く、可視光域（550nm）での透明性が高いことがわかった。

【0037】

【表3】

実施例	波長 試料	透 過 率 (%)		
		300 nm	350 nm	550 nm
実施例 3	D	0. 27	7. 20	81. 28
実施例 4	E	1. 06	9. 53	81. 16
P-25	—	1. 59	10. 31	78. 01

【0038】評価4

上記評価3で用いた塗膜のブラックライト照射前の塗色(L、a、b)と照射1時間後の塗色(L'、a'、b')を色差計(Z-1001DP、日本電色工業製)を用いて測定し、ブラックライト照射前後での塗色の変化[$\Delta E = \sqrt{((L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2)}$]を求め表4に示した。表4より、本発明のチタンとアルミニウムの複合金属酸化物は ΔE が小さく、光触媒活性が抑制されていることがわかった。

【0039】

【表4】

実施例	試料	測定時	L	a	b	ΔE
実施例3	D	照射前	73.99	-4.24	-2.02	5. 90
		照射後	68.30	-3.91	-3.53	
実施例4	E	照射前	76.00	-4.25	-1.43	5. 21
		照射後	71.00	-4.03	-2.88	
P-25	—	照射前	75.66	-4.08	-0.14	12. 21
		照射後	64.62	-4.01	-5.36	

【0040】実施例5(Ti/Si系)

260℃に加熱した蒸発器に、四塩化チタンを91.7g/時、四塩化ケイ素を33g/時、不活性ガスとして窒素を1200Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/四塩化ケイ素/窒素=1/0.03/10(容積比)の四塩化チタンと四塩化ケイ素を含有するガスを製造したこと以外は実施例5と同様に処理して、チタンとケイ素の複合金属酸化物(試料G)を得た。尚、このときの反応域の温度は700~1000℃であった。試料Gの組成はTi/Si=92.6/7.4(モル比)で、結晶形はルチル形が19.4%、アナターゼ形が80.6%であった。

【0041】内径20mmφの1重管目のノズルの先端部を2mmφに絞り、このノズルから上記の四塩化チタンと四塩化ケイ素を含有するガスを乱流状態になるように160m/秒の速度で反応室内に供給し、酸素含有ガスとして空気を2重管目のノズルより3000Nリットル/時、4重管目のノズルより15000Nリットル/時でそれぞれ供給し、3重管目のノズルより燃料としてプロパンを380Nリットル/時で供給して、反応室内に乱流炎を形成させて四塩化チタン及び四塩化ケイ素を加熱加水分解反応させた後セラミックフィルターを用いて残存ガスを分離し、チタンとケイ素の複合金属酸化物(試料F)を得た。尚、このときの反応域の温度は700~1000℃であった。試料Fの組成はTi/Si=96.2/3.8(モル比)で、結晶形はルチル形が23.5%、アナターゼ形が76.5%であった。

【0042】実施例6(Ti/Si系)

実施例5において、四塩化チタンを886g/時、四塩化ケイ素を64g/時、不活性ガスとして窒素を12

00Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/四塩化ケイ素/窒素=1/0.06/10(容積比)の四塩化チタンと四塩化ケイ素を含有するガスを製造したこと以外は実施例5と同様に処理して、チタンとケイ素の複合金属酸化物(試料G)を得た。尚、このときの反応域の温度は700~1000℃であった。試料Gの組成はTi/Si=92.6/7.4(モル比)で、結晶形はルチル形が19.4%、アナターゼ形が80.6%であった。

【0043】実施例7(Ti/Si/AI系)

300℃に加熱した蒸発器に、四塩化チタンを827g/時、四塩化ケイ素を67g/時、塩化アルミニウムを11Nリットル/時、不活性ガスとして窒素を1200Nリットル/時で供給し、四塩化チタン/四塩化ケイ素/塩化アルミニウム/窒素=10/1.15/1/12.4(容積比)の四塩化チタン、四塩化ケイ素及び塩化アルミニウムを含有するガスを製造した。

【0044】内径20mmφの1重管目のノズルの先端部を2mmφに絞り、このノズルから上記の四塩化チタン、四塩化ケイ素及び塩化アルミニウムを含有するガスを乱流状態になるように160m/秒の速度で反応室内に供給し、酸素含有ガスとして空気を2重管目のノズルより3000Nリットル/時、4重管目のノズルより15000Nリットル/時でそれぞれ供給し、3重管目のノズルより燃料としてプロパンを380Nリットル/時

で供給して、反応室内に乱流炎を形成させて四塩化チタン及び四塩化ケイ素を加熱加水分解反応させた後セラミックフィルターを用いて残存ガスを分離し、チタン、ケイ素及びアルミニウムの複合金属酸化物（試料H）を得た。尚、このときの反応域の温度は700～1000℃であった。試料Hの組成はTi/Si/Al = 83.8/6.7/9.5（モル比）で、結晶形はルチル形が53.5%、アナターゼ形が46.5%であった。

【0045】評価5

実施例5～7で得られた試料F～H及び比較例1で得ら^{*10}

【表5】

実施例	試料	SSA前 (m ² /g)	SSA後 (m ² /g)	熱収縮率 (%)
実施例5	F	62.7	40.0	36.2
実施例6	G	69.4	42.3	39.0
実施例7	H	57.5	39.2	31.8
比較例1	C	29.2	1.1	92.1

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明は金属ハロゲン化物含有ガスを高速で反応域に供給することにより、高温滞留時間が短くなるので、焼結による凝集がきわめて少く、従来技術より、粒子径の小さい微細な金属酸化物粒子が得られる。さらに、金属ハロゲン化物として四塩化チタンを用いて本発明の製造方法で得られた酸化チタンは非結晶成分が少なく、且つ光触媒活性が高い。また、金属ハロゲン化物として四塩化チタン及び塩化アルミニウムを用いて本発明の製造方法で得られたチタンとアルミニウムの複合金属酸化物はUV遮蔽能に優れ、可視光域での透明性が高く、しかも光触媒活性が抑制されており、日焼け止め化粧料などに有用なものである。さらに、金属ハロゲン化物として塩化アルミニウム及び／又は四塩化ケイ素、並びに四塩化チタンを用いて本発明の製造方法で得られたアルミニウム及び／又はケイ素、並びにチタンの複合金属酸化物は、熱収縮率に優れおり、触媒担体など高温度下での耐熱性を要求される用途に有用なものである。

20

30

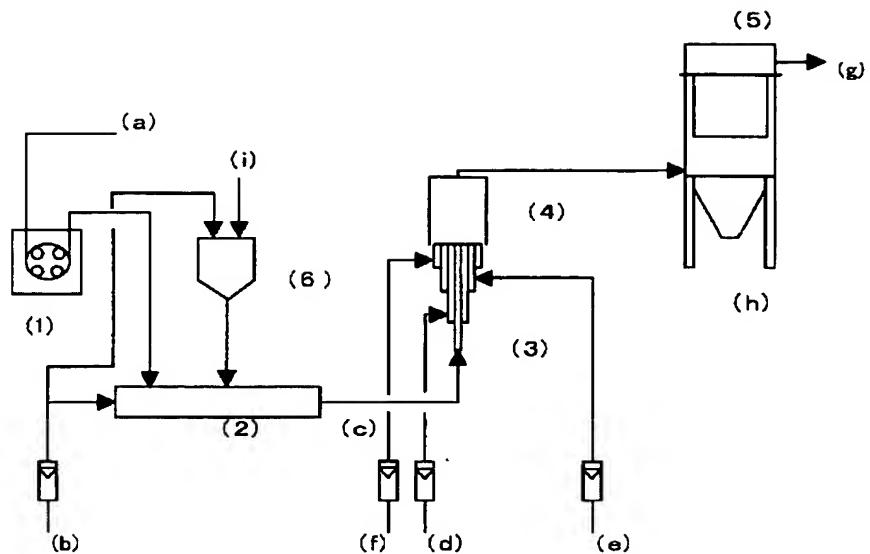
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の装置構成を示す。

【符号の説明】

- (1) フィードポンプ
- (2) 蒸発器A
- (3) 同心円4重管バーナー
- (4) 反応室
- フィルター
- 蒸発器B
- (a) 金属ハロゲン化物A
- (b) 不活性ガス
- (c) 金属ハロゲン化物含有ガス
- (d) 酸素含有ガス（支燃／洗浄用）
- (e) 燃料ガス
- (f) 酸素含有ガス（支燃用）
- (g) 排ガス
- (h) 金属酸化物粒子
- (i) 金属ハロゲン化物B

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 市田 裕司

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内Fターム(参考) 4G042 DA01 DA02 DB09 DB10 DB11
DB21 DB22 DB24 DC03 DD08
DE04 DE16

(72)発明者 伊藤 大介

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内4G047 CA02 CA05 CB04 CC01 CD07
4G069 AA02 AA03 BA03A BA03B
BA04A BA04B BA48A BB04A
BB04B BB06A BB06B BC16A
BC16B BC16C BC50A BC50B
BC50C BD05A BD05B BD05C
BD11C BD12C FA01 FB34
FB40 FC02